

014313225

WPI Acc No: 2002-133927/ 200218

Medical adhesive tape, comprises adhesive layer, with specific water vapor permeability, comprising urethane prepolymer, urethane resin and urethane resin adhesive, formed on a base material

Patent Assignee: TOYO INK MFG CO LTD (TOXW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 2001253819 A 20010918 JP 200068054 A 20000313 200218 B

Priority Applications (No Type Date): JP 200068054 A 20000313

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 2001253819 A 11 A61K-009/70

Abstract (Basic): JP 2001253819 A

NOVELTY - A medical adhesive tape comprises base material and an adhesive layer, each with water vapor permeability of more than 1500 g/(m².24 hours). The adhesive layer comprises urethane prepolymer (B), a urethane resin (C) and a urethane resin adhesive (D). (B) is formed by reacting a polyol (a) and a polyisocyanate (b) in presence of a catalyst (c).

DETAILED DESCRIPTION - A medical adhesive tape comprises base material and an adhesive layer, each having a water vapor permeability of more than 1500 g/(m².24 hours). The adhesive layer comprises urethane prepolymer (B), a urethane resin (C) and a urethane resin adhesive (D). The prepolymer (B) is formed by reacting a polyol (a) and a polyisocyanate (b) in presence of a catalyst (c). The resin (C) comprises isocyanate group at the terminal which carries out chain extension with compound (f) by Michael addition reaction of polyamine (d) and compound (e), which has unsaturated double bond. The adhesive (D) is formed by reacting a compound (g) having active hydrogen which reacts with an isocyanate group.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of medical adhesive tape which comprises:

(i) synthesizing prepolymer (B) by reacting a polyol (a) and a polyisocyanate (b) in presence of a catalyst (c);

(ii) synthesizing resin (C) which has an isocyanate group at the terminal by carrying out chain extension with compound (f) by Michael addition reaction of polyamine (d) and compound (e) which has unsaturated double bonds;

(iii) synthesizing adhesive (D) by reacting resin (C) and compound (g);

(iv) forming urethane resin adhesive (F) by adding 0.5-10 weight% of a curing agent (E) into adhesive (D); and

(v) laminating urethane resin adhesive (F) to one surface of a base material.

ACTIVITY - Antiinflammatory; analgesic.

No biological data given.

MECHANISM OF ACTION - None given.

USE - For use as strap plaster, salicylic acid strap plaster, anti-inflammatory analgesic plaster, surgical dressing, stitching tape, electrode terminal tape, steroid tape, absorbing tape or sport tapes.

ADVANTAGE - The adhesive tape has excellent moisture permeability, repeatability without skin irritation.

pp; 11 DwgNo 0/0

Derwent Class: A25; A96; B07; D22; G03

International Patent Class (Main): A61K-009/70

International Patent Class (Additional): A61K-047/22; A61K-047/34;

C09J-007/02; C09J-175/04

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-253819

(P2001-253819A)

(43) 公開日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
A 6 1 K 9/70	4 0 1	A 6 1 K 9/70	4 0 1 4 C 0 7 6
47/22		47/22	4 J 0 0 4
47/34		47/34	4 J 0 4 0
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
1/5/04		175/04	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-68054(P2000-68054)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 重森 一範

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 中村 尚稔

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療用粘着テープ

(57) 【要約】

【課題】ゴム系粘着剤の低分子量物のブリードや、アクリル樹脂系粘着剤の再剥離性、透湿性の不足、皮膚刺激性等の問題を一挙に改善し、皮膚刺激性がなく、透湿性、再剥離性に優れており、人体に貼付可能なウレタン樹脂粘着剤層を含む医療用粘着テープを提供するものである。

【解決手段】透湿度が1,500 (g/(m²・24 h))以上であるシート基材(A)と、透湿度が1,500 (g/(m²・24 h))以上であるウレタンウレア粘着剤層とを含む医療用粘着テープ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透湿度が $1,500\text{ (g/(m}^2\cdot 24\text{ h))}$ 以上であるシート基材(A)と、透湿度が $1,500\text{ (g/(m}^2\cdot 24\text{ h))}$ 以上である粘着剤層とを含む医療用粘着テープであって、前記粘着剤層が、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(B)を、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)で鎖延長してなる末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C)を、さらにイソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(g)を反応させてなるウレタン樹脂粘着剤(D)を含む医療用粘着テープ。

【請求項2】粘着剤層が、皮膚刺激性(P. I. I.)において0であることを特徴とする請求項1記載の医療用粘着テープ。

【請求項3】ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とを触媒(c)の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー(B)を合成する第1の工程、前記ウレタンプレポリマー(B)を、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)で鎖延長して末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C)を合成する第2の工程、前記末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂(C)と、イソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物(g)とを反応させてウレタン樹脂粘着剤(D)を合成する第3の工程、前記ウレタン樹脂粘着剤(D)に硬化剤(E)をウレタン樹脂粘着剤(D)に対して0.5～10重量%含有させて、ウレタン樹脂粘着剤(F)とする第4の工程、前記ウレタン樹脂粘着剤(F)を、透湿度が $1,500\text{ (g/(m}^2\cdot 24\text{ h))}$ 以上であるシート基材(A)の一方表面上に積層する第5の工程を含む医療用粘着テープの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は医療用粘着テープに関し、さらに詳しくは絆創膏、サリチル酸絆創膏、消炎鎮痛アラスター、パップ剤、サージカルドレッシング、サージカルドレープ、縫合テープ、電極端子テープ、ステロイドテープ、経皮吸収テープ、スポーツテープ、脱毛用粘着シートなどとして用いられる医療用粘着テープに関する。

【0002】

【従来の技術】医療用粘着テープの粘着層の構成成分は、アクリル樹脂系、ゴム系に大別されるが、何れも性能上の欠点がある。アクリル樹脂系粘着剤は、粘着特性に優れているが、架橋が強く室温における弾性損失率が高い、粘着剤が皮膚の動きに追従できない、粘着剤中に雑多な化学成分が混入するため、より高い安全性が要求される、また、アクリル特有の臭気を有するなどの問

題がある。一方、ゴム系粘着剤は、低分子量物を含有させないと粘着特性が確保できないため、可塑剤等の低分子量物の添加が不可欠であるが、長期間経過すると、この低分子量物がブリードし、著しい粘着特性の低下を起こす。

【0003】また、医療用粘着テープは適度の透湿性を持っていないと、粘着テープ貼付部位が適度な温度と湿度をもつ良好な培養地となり細菌群の繁殖をきたし、かつ、pHの変化などが原因となって皮膚に対して刺激を起こすことがある。医療用粘着テープとして適した透湿性は、各種の文献により証明されるところによると可視的な汗を除く皮膚からの体内水の平均損失は $250\text{ (g/(m}^2\cdot 24\text{ h))}$ 付近にある。ただし手のひらおよび足の裏のような部分は、 $500\text{ (g/(m}^2\cdot 24\text{ h))}$ 付近の高い水分損失を示す。

【0004】特公平7-83760号公報には、ポリウレタン樹脂を用いた高い透湿性を有する粘着部材が示されているが、当該発明の粘着剤層にはポリウレタン樹脂ではなく、アクリル樹脂(クリスボン7367-SL、大日本インキ社製)、合成ゴム(Kratonサーモプラスチックバー、シエル社製)および天然ロジン(KE707、安原油脂社製)の混合物を用いているため、上記従来の粘着剤特有の問題点を解決するには至っていない。

【0005】また、粘着剤層に、透湿性が良く、皮膚刺激性もないウレタン樹脂を使う研究が進められているが、その粘着特性の範囲は微粘着領域であり、その使用用途は一部に限られていた。ウレタン系粘着剤の粘着力を上げるためには硬化剤量を減らすと、架橋構造の減少、凝集力不足のため、良好な再剥離性が発現せず、ウレタン系粘着剤を医療用粘着テープの粘着剤層として用いることは難しかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ゴム系粘着剤の低分子量物のブリードや、アクリル樹脂系粘着剤の再剥離性、透湿性の不足、皮膚刺激性等の問題を一挙に改善し、皮膚刺激性がなく、透湿性、再剥離性に優れており、人体に貼付可能なウレタン樹脂粘着剤層を含む医療用粘着テープを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】発明者らは、透湿度が $1,500\text{ (g/(m}^2\cdot 24\text{ h))}$ 以上である基材と、ウレタ結合を導入し高分子量化したウレタンウレタン樹脂を粘着剤層に使うことにより、透湿性、皮膚刺激性、再剥離性に優れた医療用粘着テープが得られることを見いだした。

【0008】すなわち、本発明は、透湿度が $1,500\text{ (g/(m}^2\cdot 24\text{ h))}$ 以上であるシート基材(A)と、透湿度が $1,500\text{ (g/(m}^2\cdot 24\text{ h))}$ 以上である粘着剤層とを含む医療用粘着テープであって、前

記粘着剤層が、ポリオール (a) とポリイソシアネート (b) とを触媒 (c) の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー (B) を、ポリアミン (d) と不飽和二重結合を有する化合物 (e) とをマイケル付加反応させた化合物 (f) で鎖延長してなる末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂 (C) を、さらにイソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物 (g) を反応させてなるウレタン樹脂粘着剤 (D) を含む医療用粘着テープに関する。

【0009】また、本発明は、粘着剤層が、皮膚刺激性 (P. I. I.) において0であることを特徴とする上記医療用粘着テープに関する。

【0010】また、本発明は、ポリオール (a) とポリイソシアネート (b) とを触媒 (c) の存在下に反応させてなるウレタンプレポリマー (B) を合成する第1の工程、前記ウレタンプレポリマー (B) を、ポリアミン (d) と不飽和二重結合を有する化合物 (e) とをマイケル付加反応させた化合物 (f) で鎖延長して末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂 (C) を合成する第2の工程、前記末端にイソシアナト基を有するウレタン樹脂 (C) と、イソシアナト基と反応可能な活性水素を有する化合物 (g) とを反応させてウレタン樹脂粘着剤 (D) を合成する第3の工程、前記ウレタン樹脂粘着剤 (D) に硬化剤 (E) をウレタン樹脂粘着剤 (D) に対して0.5～10重量%含有させて、ウレタン樹脂粘着剤 (F) とする第4の工程、前記ウレタン樹脂粘着剤 (F) を、透湿度が1,500 (g/(m²・24h)) 以上であるシート基材 (A) の一方表面上に積層する第5の工程を含む医療用粘着テープの製造方法に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に用いるシート基材としては、透湿度が1,500 (g/(m²・24h)) 以上であれば、特に制限されるものではない。このようなシート基材としては、布、紙、不織布及び高分子フィルムに大別される。本発明で用いる透湿性とは、防湿包装材料の透湿度試験方法 (カップ法) (JIS Z0208) によって行われたものであることを意味する。

【0012】布の材料繊維としては、綿、レーヨン、ポリエステル、アセテートが挙げられる。

【0013】紙については、パルプを主体にマニラ麻、化繊等を混ぜ、支持体強度を改良したもの等が挙げられる。

【0014】不織布についてはレーヨン、ポリエステル、ナイロン等の繊維が挙げられる。

【0015】高分子フィルムについては軟質PVC、ポリエチレン及びポリエチレンと酢酸ビニルの共重合体、ポリプロピレン、ウレタン等が挙げられる。

【0016】本発明に用いるウレタンプレポリマー (B) は、ポリオール (a) とポリイソシアネート

(b) とのウレタン化反応により得られたものを用いる。

【0017】本発明に用いられるポリオール (a) としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールとジイソシアネートの反応物であるポリウレタンポリオール、多価アルコールのポリエーテル付加物等を用いる。

【0018】本発明に用いるポリエステルポリオールとしては、公知のポリエステルポリオールを用いることができる。酸成分としてテレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等が挙げられ、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、ポリオール成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。その他、ポリカプロラクトン、ポリ(β-メチル-γ-バレロラクトン)、ポリバレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等も挙げられる。ポリエステルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が1,000～5,000で2官能以上のポリエステルポリオール、更に好ましくは分子量1,500～3,500の2官能以上のポリエステルポリオールを用いる。その使用量はウレタンプレポリマー (B) を構成するポリオール中の0～50モル%が好ましい。

【0019】本発明に用いるポリエーテルポリオールとしては、公知のポリエーテルポリオールを用いることができる。例えば、水、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールを開始剤として用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール、具体的にはポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の官能基数が2以上のものを用いることができる。ポリエーテルポリオールの分子量は低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が1,000～5,000で2官能以上のポリエーテルポリオール、更に好ましくは分子量が1,500～4,000の2官能以上のポリエーテルポリオールを用いる。その使用量はウレタンプレポリマー (B) を構成するポリオール中50～100モル%が好ましい。

【0020】本発明に用いるポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールとポリイソシアネート（b）の反応物であるポリウレタンポリオールとしては、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート（b）のウレタン化反応物、ポリエーテルポリオールとポリイソシアネート（b）のウレタン化反応物、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールとポリイソシアネート（b）のウレタン化反応物が含まれる。本発明のポリウレタンポリオールは、両末端成分がポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールからなり、両末端は水酸基である。ここで使用されるポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールは先に記載の化合物である。ポリイソシアネート（b）は後に記載するポリイソシアネート（b）である。ポリウレタンポリオールの分子量は、低分子量から高分子量まで使用可能であるが、好ましくは分子量が1,000～5,000で2官能以上のポリウレタンポリオール、更に好ましくは分子量が2,000～4,000の2官能以上のポリウレタンポリオールを用いる。

【0021】本発明に用いる多価アルコールのポリエーテル付加物とは、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールにポリエーテルポリオールを付加したものである。部分エステル化した多価アルコールとポリエーテルポリオールの付加物も利用できる。この場合、ポリエーテル部分はブロックポリマーであってもランダムポリマーであってもよい。ポリエーテルポリオールを付加した末端は水酸基であるが、部分的にアルキル基や芳香族炭化水素基で封鎖されていてもよい。

【0022】また、本発明では必要に応じて一部エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のグリコール類、エチレンジアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン等の多価アミン類も併用することができる。

【0023】本発明に用いられるポリイソシアネート（b）としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0024】芳香族ポリイソシアネートとしては、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トリレンジイソシアネート、2,4,6-トリレンジイソシアネートトルエン、1,3,5-トリレンジイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソ

シアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

【0025】脂肪族ポリイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0026】芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼン、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,4-ジメチルベンゼン、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0027】脂環族ポリイソシアネートとしては、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等を挙げることができる。

【0028】また一部上記ポリイソシアネート（b）のトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュウレット体、イソシアヌレート環を有する3量体等も併用することができる。前述の多価アルコールポリエーテル付加物とジイソシアネートの反応物もポリイソシアネート（b）として使用することができる。

【0029】本発明に用いられるポリイソシアネート（b）としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）等が好ましい。

【0030】本発明に用いられるポリアミン（d）と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物（e）とをマイケル付加反応させた化合物（f）としては、公知のポリアミン（d）と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物（e）とをマイケル付加反応させたアミン化合物を使用することができる。ポリアミン（d）と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物（e）とをマイケル付加反応させたポリアミン化合物を使用すると、ポリアミン（d）単独の場合と比較すると、鎖延長が穏やかな反応になり、制御が格段に容易になって好

ましい。

【0031】本発明に用いる公知のポリアミン(d)としては、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、フェニレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4,4-ジアミン、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等のジアミンを挙げることができる。イソホロンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンは、反応の制御が容易で衛生性に優れていることから好ましい。

【0032】本発明に用いる少なくとも不飽和二重結合を有する化合物(e)としては、アミンとマイケル付加できる不飽和二重結合を含む官能基を2つ以上有する物質であれば特に制限されるものではない。その具体的な例としては、(メタ)アクリレートモノマー、ビニル基、エチニル基を有する化合物等が挙げられる。本発明に用いる(メタ)アクリレートモノマーとしては、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレートモノマーが挙げられる。これらは単独もしくは2種類以上を併用して使用することもできる。

【0033】アクリレートモノマーとメタクリレートモノマーを比較すると、アクリレートモノマーの方がマイケル付加反応の効率がよく好ましい。2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーを用いるとマイケル付加反応を促進し好ましい。ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の長鎖アルキル基を有する(メタ)アクリレートモノマーを用いると粘着力が向上し好ましく、マイケル付加反応後の生成物は、アミノ基の活性水素の平均1個が(メタ)アクリレートと反応したものである。

【0034】ポリアミン(d)と(メタ)アクリレートモノマーのマイケル付加反応は、ポリアミン(d)のアミノ基の活性水素1モルと(メタ)アクリレートモノマーの二重結合基1モルが反応し、常温、無触媒でも反応は進むが、窒素雰囲気下で加熱しながら60~100℃

で反応させると適度な反応速度になり好ましい。ポリアミン(d)と(メタ)アクリレートは実質的に等モルで反応させることが好ましい。本発明に用いるビニル基またはエチニル基を有する化合物としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサ酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の脂肪酸ビニル化合物、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル化合物、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等の α -オレフィン化合物、酢酸アリル、アリルアルコール、アリルベンゼン、シアン化アリル等のアリル化合物、スチレン、シアン化ビニル、ビニルシクロヘキサン、ビニルメチルケトンなどのビニル化合物、アセチレン、エチニルベンゼン、エチニルトルエン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、ジアルキルエーテル、ジビニルベンゼン、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート等のエチニル化合物等が挙げられる。これらは単独もしくは2種類以上を併用して使用することもできる。

【0035】ポリアミン(d)とビニル基またはエチニル基を有する化合物とのマイケル付加反応は、ポリアミン(d)のアミノ基の活性水素1モルとビニル基またはエチニル基1モルが反応する。ポリアミン(d)は電子吸引性の基を持つ化合物のビニル基またはエチニル基に容易にマイケル付加をするため、シアン化ビニルがビニル基またはエチニル基を有する化合物として好ましい。電子吸引性基を持たない化合物でも金属触媒の存在で反応が可能になる。触媒存在下で加熱しながら60~100℃で反応させると適度な反応速度になり好ましい。ポリアミン(d)とビニル基またはエチニル基を有する化合物は実質的に等モルで反応させることが好ましい。

【0036】本発明に用いる活性水素を有する化合物(g)としては、水酸基を有するモノアミン化合物が好ましく、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール等が挙げられる。

【0037】鎖延長反応で作製したウレタン樹脂(C)は、末端がイソシアナト基であるウレタンプレポリマー(B)と、ポリアミン(d)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)とを配合してなるが、さらに、活性水素を有する化合物(g)と、ウレタン樹脂(C)末端の未反応で残るイソシアナト基と反応してウレタン樹脂粘着剤(D)として、粘着剤(D)の反応活性を安定化させる。活性水素を有する化合物(g)が、2-アミノ-2-メチルプロパノールの場合、アミノ基と水酸基両方が、ウレタン樹脂(C)の末端イソシアナト基と反応可能であるが、アミノ基の反応性の方が高く、優先的にイソシアナト基と反応する。

【0038】本発明に用いられる触媒(c)としては公知の触媒を使用することができる。例えば3級アミン系化合物、有機金属系化合物等が挙げられる。

【0039】3級アミン系化合物としてはトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、DBU等が挙げられる。

【0040】有機金属系化合物としては錫系化合物、非錫系化合物を挙げることができる。錫系化合物としてはジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキサライド、ジブチル錫ジプロマイド、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキサライド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキサライド、トリブチル錫エトキサライド、ジオクチル錫オキサライド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロアセテート、2-エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。

【0041】非錫系化合物としては、例えばジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライドなどのチタン系、オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛などの鉛系、2-エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネートなどの鉄系、安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルトなどのコバルト系、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛系、ナフテン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0042】本発明に用いられる触媒(c)としては、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、2-エチルヘキサン酸錫等が好ましく、場合によっては単独、もしくは併用することもできる。

【0043】本発明のウレタンプレポリマー(B)の合成等で使用される溶剤としては、公知のものを使用できる。例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトン等が挙げられる。ポリウレタンウレア樹脂の溶解性、溶剤の沸点等の点から特に酢酸エチル、トルエンが好ましい。

【0044】ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)を反応させてウレタンプレポリマー(B)をつくるウレタン化反応は、種々の方法が可能である。1)全量仕込みで反応する場合と、2)ポリオール(a)、触媒(c)をフラスコに仕込み、ポリイソシアネート(b)を滴下する方法に大別されるが、反応を精密に制御する場合は2)が好ましい。ウレタンプレポリマー(B)を得る反応の温度は120℃以下が好ましい。更に好ましくは70~110℃である。120℃を越えると、アロハネート反応が進行し所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマー(B)が得られなくなる。また、反応速度の制御が困難になる。ウレタン化反応は、触媒(c)の存在下、70~110℃で2~20時間行

うのが好ましい。

【0045】ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)の配合比は、末端にイソシアナト基が残るように、ポリオール(a)の水酸基モル当量1に対してポリイソシアネート(b)のイソシアノ基モル当量が1より大きくなる必要がある。適切な配合比は、化合物の反応性、3価以上の化合物の存在比などで大きく左右される。

【0046】ウレタンプレポリマー(B)とポリアミン(d)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)よりウレタン樹脂(C)を得る鎖延長反応は、1)ウレタンプレポリマー(B)溶液をフラスコに仕込み、ポリアミン(d)と不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)を滴下する方法、2)ポリアミン(d)と少なくとも1つの不飽和二重結合を有する化合物(e)とをマイケル付加反応させた化合物(f)溶液をフラスコに仕込み、ウレタンプレポリマー(B)溶液を滴下する方法に大別される。安定した反応になる方で合成を行うが、反応に問題がなければ、操作が容易な1)の方法が好ましい。本発明の鎖延長反応の温度は、100℃以下が好ましい。100℃を越えると、所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマー(B)が得られなくなる。更に好ましくは70℃以下である。70℃でも反応速度は大きく、制御できない場合は、50℃以下が更に好ましい。

【0047】活性水素を有する化合物(g)を加える場合は、鎖延長反応終了後、70℃以下で加熱する。70℃を越えると、所定の分子量と構造を有するウレタンプレポリマー(B)が得られなくなる。反応の終点は、イソシアネート%測定、IR測定によるイソシアネートピークの消失により判断する。

【0048】ウレタン樹脂(C)およびウレタン樹脂粘着剤(D)の重量平均分子量は、GPCによる標準ポリスチレン換算分子量で1万以上が好ましい。更に好ましくは、3万以上である。重量平均分子量1万未満になると、粘着特性、特に保持力の低下が著しく、好ましくない。

【0049】本発明に関わるウレタン樹脂粘着剤(D)は、硬化剤(E)を粘着剤(D)に対して0.5~10重量%含有させて、粘着剤(F)とする。粘着剤(F)は、必要に応じて、他の樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂を併用することもできる。また、用途に応じて、粘着付与剤、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等の添加剤を配合しても良い。

【0050】本発明に用いる硬化剤(E)としては、多官能イソシアネート化合物が挙げられる。多官能イソシアネート化合物としては、前述のポリイソシアネート化

合物及びそれらのトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュレット体、またはイソシアヌレート環を有する3量化体等が用いられる。

【0051】以下に合成例を示す。

【0052】合成例1（化合物（f）の合成例）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン300g、トルエン300gを仕込み、2-ヒドロキシエチルアクリレート184g、2-エチルヘキシルアクリレート324gを室温で滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン508gを加えたものを化合物（1）とする。

【0053】合成例2（化合物（f）の合成例）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン300g、トルエン300gを仕込み、2-ヒドロキシエチルアクリレート184g、エチルアクリレート176gを室温で滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン360gを加えたものを化合物（2）とする。

【0054】合成例3（化合物（f）の合成例）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコに2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン300g、トルエン300gを仕込み、2-ヒドロキシエチルアクリレート198g、エチルアクリレート190gを室温で滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン388gを加えたものを化合物（3）とする。

【0055】合成例4（化合物（f）の合成例）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン300g、トルエン300g、酢酸銅0.2gを仕込み、1-エチニル-1-ヘキサノール438gを滴下する。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、トルエン438gを加えたものを化合物（4）とする。

【0056】合成例5（粘着剤（D）の合成例）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000（2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製）257g、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）43g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル229gを加えた後、化合物（1）44gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール（長瀬産業株式会社製）2.1gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度3200cps、数平均分子量MN22,000、重量平

均分子量MW87,000であった。

【0057】合成例6（粘着剤（D）の合成例）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000（2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製）257g、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）43g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル229gを加えた後、化合物（2）37gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール（長瀬産業株式会社製）2.2gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度3000cps、数平均分子量MN27,000、重量平均分子量MW94,000であった。

【0058】合成例7（粘着剤（D）の合成例）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000（2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製）257g、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）43g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル229gを加えた後、化合物（3）35gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール（長瀬産業株式会社製）2.0gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度3400cps、数平均分子量MN31,000、重量平均分子量MW102,000であった。

【0059】合成例8（粘着剤（D）の合成例）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000（2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製）257g、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）43g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル229gを加えた後、化合物（4）40gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール（長瀬産業株式会社製）2.0gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度2500cps、数平均分子量MN26,000、重量平均分子量MW100,000であった。

【0060】合成例9（粘着剤（D）の合成例）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製)129g、ポリエステルポリオールP-2010(2官能ポリエステルポリオール、OH価56、クラレ株式会社製)128g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)43g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル229gを加えた後、化合物(2)36gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.0gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度2800cps、数平均分子量MN24,000、重量平均分子量MW81,000であった。

【0061】合成例10(粘着剤(D)の合成例)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製)266g、ヘキサメチレンジイソシアネート34g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル229gを加えた後、化合物(2)36gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.2gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度3700cps、数平均分子量MN28,000、重量平均分子量MW110,000であった。

【0062】合成例11(粘着剤(D)の合成例)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製)237g、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート63g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル227gを加えた後、化合物(2)32gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.2gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度3000cps、数平均分子量MN24,000、重量平均分子量MW83,000であった。

【0063】合成例12(粘着剤(D)の合成例)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製)257g、イソホロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン株式会社製)44g、トルエン75g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル227gを加えた後、化合物(2)35gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.2gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度4000cps、数平均分子量MN30,000、重量平均分子量MW84,000であった。

【0064】合成例13(粘着剤(D)の合成例)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにポリエーテルポリオールPP-2000(2官能ポリエーテルポリオール、OH価56、三洋化成工業株式会社製)259g、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート41g、トルエン76g、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05gを仕込み、100℃まで徐々に昇温して、2時間反応を行う。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、40℃まで冷却し、酢酸エチル227gを加えた後、化合物(2)36gを1時間で滴下し、さらに1時間熟成した後、2-アミノ-2-メチルプロパノール(長瀬産業株式会社製)2.2gを加えて反応を終了する。この反応溶液は無色透明で固形分50%、粘度2800cps、数平均分子量MN27,000、重量平均分子量MW90,000であった。

【0065】合成例14(粘着剤(D)の合成例)

攪拌機、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにブチルアクリレート75g、2-エチルヘキサアクリレート5g、酢酸エチル135g、トルエン15g、過酸化ベンゾイル0.2gからなる溶液を還流冷却器を備えた反応器に入れ、窒素ガス気流下80~85℃にて8時間反応を行う。この溶液は無色透明で固形分40%、粘度5,200cpsであった。

【0066】

【実施例】実施例1

合成例5で合成したウレタン樹脂溶液(D)100gに対して硬化剤(E)を2gを配合し、さらに酸化防止剤(i)を0.5g、紫外線吸収剤(j)を0.5g、光安定剤(k)を0.5gを配合し、下記の方法で、透湿性の試験をした。ただし、硬化剤(E)は、ヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体75%酢酸エチル溶液を用いた。酸化防止剤(i)は、IRGANOX L 135(チバ・スペシャル・ケミカルズ株式会社)を用いた。紫外線吸収剤(j)は

TINUVIN 571 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社)を用いた。光安定剤(k)はTINUVIN 765 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社)を用いた。

【0067】上記ウレタン樹脂溶液を剥離紙にアプリケーションで乾燥塗膜30 μ mになるように塗工し、100℃で2分間乾燥し、剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、透湿ウレタンフィルム(膜厚30 μ m)に転写し、医療用粘着テープを作成した。室温で1週間経過したものを以下の測定に用いた。

【0068】試験方法は次の通りである。

＜塗工方法＞上記ウレタン樹脂溶液を剥離紙にアプリケーションで乾燥塗膜25 μ mになるように塗工し、100℃で2分間乾燥し、塗工物を作成した。室温で1週間経過したものを以下の測定に用いた。

＜粘着力＞剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25 μ m)に転写し、厚さ0.4mmのステンレス板(SUS304)に23℃で65%RHの条件にて貼着し、JISに準じてロール圧着し20分後、ショッパー型剥離試験器にて剥離強度(180度ピール、引っ張り速度300mm/分;単位g/25mm幅)を測定した。ただし、粘着力の測定においては、基材の強度を確保するために、透湿ウレタンフィルムの代わりに、透湿率が1,500(g/m²・24h)未満であるポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25 μ m)を使用した。

＜再剥離性＞剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25 μ m)に転写し、厚さ0.4mmのステンレス板(SUS304)に23℃で65%RHの条件にて貼着し、JISに準じてロール圧着し(SUS304)、ガラス板に貼着した後、40℃で80%RHの条件下に放置し、23℃で65%RHの条件下で冷却した後、剥離し、糊残り性を目視で評価した。剥離後、被着体への糊移行の全くないもの ◎

ごくわずかにあるもの ○

部分的にあるもの △

完全に移行しているもの ×

表-1 皮膚反応の評価

紅斑及び痂皮の形成

紅斑なし・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・0

非常に軽度な紅斑(かろうじて識別できる)・・・・・・1

はっきりした紅斑・・・・・・・・・・・・・・・・・・2

中等度ないし高等度紅斑・・・・・・・・・・・・・・3

高度紅斑からわずかな痂皮の形成(深部損傷まで)・・・・・・4*

[最高点4]

* 出血、潰瘍及び壊死は深部損傷として点数4に分類した。

浮腫の形成

浮腫なし・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・0

として評価した。ただし、再剥離性の測定においては、基材の強度を確保するために、透湿ウレタンフィルムの代わりに、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25 μ m)を使用した。

＜透湿性＞透湿度が3,000～4,000である透湿ウレタンフィルムに上記ウレタン樹脂溶液をアプリケーションで乾燥塗膜が30 μ mになるように塗工し、100℃で2分乾燥し、塗工物を作成した。室温で1週間経過したものを以下の測定に用いた。透湿度の試験は防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)(JIS Z0208)に従い測定を行った。

＜皮膚刺激性＞各々の試験動物の体幹背部被毛を試験の約24時間前に剪毛した。

【0069】体重測定後、試験動物1匹につき、約6cm²の面積で4箇所を設定し、そのうち2箇所には18ゲージの注射針を用いて、真皮までは達しないように角化層に井げた状のすり傷を付け(有傷皮膚)、他の2箇所を無処置(無傷皮膚)とした。

【0070】剥離紙にウレタン樹脂溶液を塗工した粘着シートを、透湿ウレタンフィルムに転写し、約2cm×3cmに裁断した検体を無傷及び有傷皮膚の各1箇所ずつに、粘着面が皮膚に接するように貼付した後、絆創膏(日局)で固定した。また、検体が皮膚と接触するように、更にブレンダーサージカルテープ[スリーエムヘルスケア株式会社]で保持した。残りの無傷及び有傷皮膚は対照とした。

【0071】暴露時間は4時間とし、その後検体を取り除き、暴露面を精製水で清拭した。除去後1, 24, 48及び72時間に観察を行い、表-1に従って刺激反応の採点を実施した。刺激反応が除去後72時間で認められた場合は、14日を限度として、反応が消失するまで、観察を続けた。

【0072】また、Federal Register (1972)に準拠して、検体除去後1, 24及び48時間の採点値を合計して6で除し、更に各試験動物の平均を算出して一次刺激性インデックス(P. I. I.)とし、表-2に示したISO10993-10の基準に基づき、検体の刺激性の評価を行った。

非常に軽度な浮腫（かろうじて識別できる）・・・ 1
 軽度浮腫（はっきりした膨隆による明確な縁が識別できる）・・・ 2
 中等度浮腫（約 1 mm の膨隆）・・・ 3
 高度浮腫（1 mm 以上の膨隆と暴露範囲を超えた広がり）・・・ 4

〔最高点 4〕

表-2 ウサギにおける一次刺激反応のカテゴリー

反応のカテゴリー	P. I. I.
無刺激性	0～0.4
弱い刺激性	0.5～1.9
中等度の刺激性	2～4.9
強い刺激性	5～8

P. I. I. 値が 0 のもの ○

P. I. I. 値が 0 以外のもの ×

として評価した。

【0073】実施例 2～9 比較例 1～4

ウレタン樹脂粘着剤 (D) を表 3 に示したものに変え、
 実施例 1 と同様の操作を行い実施例 2～9、比較例 1～4 とした。

【0074】実施例 1～9、比較例 1～4 の医療用粘着

テープの粘着力、再剥離性（耐候性）、透湿性および皮膚刺激性試験結果を表 3 に合わせて示す。

表 3

【0075】

【表 1】

表-3

	(D) または 主剤樹脂	粘着力 g/25mm幅	再剥離性 SUS	透湿度 g/m ² ・24h	皮膚刺激性 試験
実施例 1	合成例 5	1000	○	2500	()
実施例 2	合成例 6	1200	○	2400	○
実施例 3	合成例 7	1100	○	2500	○
実施例 4	合成例 8	600	○	2500	○
実施例 5	合成例 9	900	○	2300	○
実施例 6	合成例 10	1000	○	2400	○
実施例 7	合成例 11	1200	○	2500	○
実施例 8	合成例 12	1000	○	2600	○
実施例 9	合成例 13	1800	○	2100	○
比較例 1	合成例 14	800	×	750	×

粘着力、再剥離性の測定にはシート基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた。

透湿性の測定にはシート基材として、透湿ウレタンフィルムを用いた。

【0076】本発明の、透湿度が 1500 (g/(m²・24h)) 以上である基材と、樹脂組成中にウレア結合を導入し高分子量化したウレタン樹脂粘着剤層とから、透湿性、皮膚刺激性、再剥離性に優れた医療用粘着テープが得られることを見いだした。これに対して、比較例 1～4 に示した粘着テープは皮膚刺激性があり透湿性も 1500 (g/(m²・24h)) に足りず、再剥

離性もよくない。

【0077】

【発明の効果】以上のように透湿度が 1,500 (g/(m²・24h)) 以上である基材と、樹脂組成中にウレア結合を導入し高分子量化したウレタン樹脂を粘着剤層に使うことにより、透湿性、皮膚刺激性、再剥離性に優れた医療用粘着テープが得られることを見いだした。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4C076 AA72 BB31 DD60 EE22A
FF36 FF56 GG11
4J004 AA02 AA14 CA02 CA03 CA04
CA06 CB01 CB03 EA01 FA09
4J040 EF051 EF061 EF111 EF131
EF281 JA09 JB09 KA14
LA07 MA09 MA10 MA15 MB10
NA02